

DERWENT-ACC-NO: 1994-197230

DERWENT-WEEK: 199424

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Transparent conductive film with good gas barrier properties - comprises transparent gas barrier membrane made from metal oxide

PATENT-ASSIGNEE: KANEUCHI KAGAKU KOGYO KK [KANF]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0312926 (October 27, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 06136159 A	May 17, 1994	N/A
005 C08J 007/04		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 06136159A	N/A	1992JP-0312926
October 27, 1992		

INT-CL (IPC): B32B009/04, C08J007/04, H01B005/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06136159A

BASIC-ABSTRACT:

A transparent conductive film has transparent gas-barrier membrane (B) made from metal oxides comprising, mainly, silicon oxide or metal nitrides comprising, mainly, silicon nitride formed on a transparent film substrate (A), and a transparent conductive membrane (C) made from metal oxides comprising, mainly, indium oxide formed on (B).

The transparent conductive film is prep'd. by the magnetron-sputtering method.

(A) is pref. made of a polyarylate film. (B) has a thickness of 10-100 nm and

(C) has a thickness of 10-400 nm. (B) has a permeability to oxygen of less than 1cc/m²/day and a permeability to steam of less than 1g/m²/day. (C) has a sheet resistance of less than 100 1/. (A)+(B)+(C) has a light transmittance of more than 70%. The membrane-forming power densities on targets of (B) and (C) are 0.5-5.0 W/cm² and 0.1-2.0 W/cm², respectively. The membrane-forming process pressures on targets of (B) and (C) are 1×10^{-3} - 3×10^{-3} Torr and 3×10^{-3} - 9×10^{-3} torr, respectively.

USE/ADVANTAGE - The transparent conductive film is used for liq. crystalline display elements and solar-cell photoelectric transfer elements. It has good barrier properties to oxygen and steam, and a high alkali resistance, conductivity and transparency.

In an example, a transparent conductive film comprising a polyarylate transparent film substrate, a transparent gas-barrier SiO_{1.5} membrane, and a transparent conductive ITO (stannic oxide content: 10%) membrane had a thickness of 100 nm, a sheet resistance of 75 1/, a permeability to oxygen of 0.5 cc/m²/day a permeability of steam of 0.5 g/m²/day, a light transmittance of 79%, and a high alkali resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A85 L03 P73 U14 X12

CPI-CODES: A11-C04B2; A12-E11B; A12-L03B; L03-A02A;

EPI-CODES: U14-H01E; X12-D02A1;

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平6-136159

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 7/04	D	7258-4F		
B 32 B 9/04				
H 01 B 5/14	A			

審査請求 未請求 請求項の数8(全5頁)

(21)出願番号	特願平4-312926	(71)出願人 000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成4年(1992)10月27日	(72)発明者 宮崎 龍法 京都府京都市西京区上桂三ノ宮町50-39 第5コーポ中川303
		(72)発明者 斎木 幸治 大阪府豊中市北条町4-6-1 ルネ豊中 121
		(72)発明者 林 明峰 兵庫県神戸市長田区片山町5-11-3-407
		(74)代理人 弁理士 伊丹 健次
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透明導電性フィルムおよびその製造法

(57)【要約】

【構成】 透明フィルム基板(A)上に、珪素酸化物を主体とする金属酸化物または珪素窒化物を主体とする金属窒化物の透明バリヤー性薄膜(B)を形成し、さらにその上にインジウム酸化物を主体とする金属酸化物の透明導電性薄膜(C)を形成したことを特徴とする透明導電性フィルム。

【効果】 優れたガスバリヤー性及び水蒸気バリヤー性を有するとともに、耐アルカリ性にも優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明フィルム基板(A)上に、珪素酸化物を主体とする金属酸化物または珪素窒化物を主体とする金属窒化物の透明バリヤー性薄膜(B)を形成し、さらにその上にインジウム酸化物を主体とする金属酸化物の透明導電性薄膜(C)を形成したことを特徴とする透明導電性フィルム。

【請求項2】 透明バリヤー性薄膜(B)の厚みが10～100nmである請求項1記載の透明導電性フィルム。

【請求項3】 透明導電性薄膜(C)の厚みが10～400nmである請求項1又は2記載の透明導電性フィルム。

【請求項4】 透明バリヤー性薄膜(B)の酸素透過度が1cc/m²/day以下及び水蒸気透過度が1g/m²/day以下である請求項1～3記載の透明導電性フィルム。

【請求項5】 透明導電性薄膜(C)シート抵抗値が100Ω/□以下であり、かつ透明フィルム基板(A)および透明バリヤー性薄膜(B)を含めた光線透過率が75%以上である請求項1～4記載の透明導電性フィルム。

【請求項6】 透明フィルム基板(A)がポリアリレートフィルムからなる請求項1～5記載の透明導電性フィルム。

【請求項7】 透明フィルム基板(A)上に、珪素酸化物を主体とする金属酸化物または珪素窒化物を主体とする金属窒化物の透明バリヤー性薄膜(B)をマグネットロンスパッタリング法により形成し、さらにその上にインジウム酸化物を主体とする金属酸化物の透明導電性薄膜(C)をマグネットロンスパッタリング法により形成することを特徴とする透明導電性フィルムの製造法。

【請求項8】 ターゲット上の成膜パワー密度が、透明バリヤー性薄膜の場合は0.5～5.0W/cm²、透明導電性薄膜の場合は0.1～2.0W/cm²であり、成膜プロセス圧力が、透明バリヤー性薄膜の場合は1×10⁻³～3×10⁻³Torr、透明導電性薄膜の場合は3×10⁻³～9×10⁻³Torrである請求項7記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明導電性フィルムおよびその製造法に関し、更に詳しくは、透明フィルム基板上に珪素酸化物を主体とする金属酸化物または珪素窒化物を主体とする金属窒化物の透明バリヤー性薄膜の上に、インジウム酸化物を主体とする金属酸化物の透明導電性薄膜を形成した、水蒸気バリヤー、ガスバリヤー、耐アルカリ性、導電性および透明性の良好な透明導電性フィルムおよびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロニクス技術の急速な進歩にともない、透明電極の特性の向上が急務となっている。特

に液晶表示素子、太陽電池用光電変換素子などへの応用が進んでいる。これらに用いる透明電極は、一般にガラス基板上に形成される。ガラス基板上に形成されたものの例として、たとえば酸化錫などを薄膜加工したネガラス、酸化インジウムと酸化錫の混合物(ITO)の薄膜を形成したITOガラス、金、銀などの導電性金属薄膜を形成した導電性ガラスなどが知られている。しかしながら、基板として用いるガラスには、衝撃に弱い、重い、可撓性がない、大面積化がしにくい、などの欠点があり、それらの欠点を補う意味でプラスチックフィルムを基板とする透明導電性フィルムも製造されている。プラスチックフィルムは、耐衝撃性、可撓性、軽量、大面積化の容易さ、加工性の良さなどの利点を有しており、プラスチックフィルムを基板とする透明導電性フィルムは、現在でも液晶表示素子、タッチパネル、帯電防止フィルム、赤外線反射膜などに用いられている。

【0003】現在透明導電性フィルムに用いられている導電性薄膜は、導電性と透明性の双方に優れ、しかもパターン加工が容易であるITO薄膜が主流であり、この透明導電性薄膜はエレクトロニクス表示デバイス分野で広く利用されている。前記ITO薄膜をプラスチックフィルム基板上に形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などが知られており、これらのうちでは、フィルムへの密着性がよい、膜の均一性がよい、膜質のコントロールが容易である、生産性がよい、などの理由から、マグネットロンスパッタリング法が多く利用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、单一のプラスチックフィルム基材ではガスバリヤー性、水蒸気バリヤー性、耐溶剤性などの諸特性を満足するものは得られない。そのため、フィルム基材に対し下塗や表面処理を施し複合化することが多い。複合化に当たっては、コーティング、スパッタリングなどの公知の方法を用いればよいが、従来はコーティングによる複合化が広く用いられていた。しかし、コーティングによる複合化では、コーティング材料の制約上、十分な特性が得られなかった。特に液晶表示素子用の基板としては、その製造工程上、耐アルカリ性が必要であるが、5%程度の濃度の水酸化ナトリウム水溶液に対する5～10分の浸漬で剥離、亀裂などの障害が発生することが多かった。本発明は、

プラスチックフィルム基板上に特定の透明バリヤー性薄膜及びその上に特定の透明導電性薄膜を形成することにより、ガスバリヤー性、水蒸気バリヤー性、導電性、透明性の諸特性を満足し、かつ水酸化ナトリウム水溶液に代表されるアルカリ溶液に侵されないという、これまで得られなかった優れた特性を持つ透明導電性フィルムを得ることを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記実状に

鑑み前記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達したものである。すなわち、本発明の第1は、透明フィルム基板（A）上に、珪素酸化物を主体とする金属酸化物または珪素窒化物を主体とする金属窒化物の透明バリヤー性薄膜（B）を形成し、さらにその上にインジウム酸化物を主体とする金属酸化物の透明導電性薄膜（C）を形成したことを特徴とする透明導電性フィルムを、本発明の第2は、透明フィルム基板（A）上に、珪素酸化物を主体とする金属酸化物または珪素窒化物を主体とする金属窒化物の透明バリヤー性薄膜（B）をマグネットロスパッタリング法により形成し、さらにその上にインジウム酸化物を主体とする金属酸化物の透明導電性薄膜（C）をマグネットロスパッタリング法により形成することを特徴とする透明導電性フィルムの製造法を、それぞれ内容とする。

【0006】本発明に用いられる透明フィルム基板としては、プラスチックフィルムから形成された厚さが好ましくは20～200μm程度、より好ましくは75～125μm程度で、光線透過率が好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上、表面の平滑性が良好なフィルムが好適である。基板の厚さが20～200μmの範囲内の場合には、光線透過率が85%以上で表面の平滑性が良好でフィルムの厚みの均一な透明性フィルムが得られやすい。また基板の光線透過率が85%以上の場合には、得られる透明導電性フィルムの透明度も良好となり、かつ薄膜の表面性も良好となり、エッチングなどの微細加工性も向上する。

【0007】前記プラスチックフィルムは、単一の基材からのフィルムに限定されるものではなく、付着強度の改善、バリヤー性の向上、耐溶剤性の改善などの目的で、各種下塗や表面処理を施した複合フィルムであってもよい。複合化にあたっては、コーティング、スパッタリングなどの公知の方法を用いることができる。上記プラスチックとしては、たとえばポリアリレート（PAR）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート（PC）、ポリエーテルサルファン（PE-S）、ポリサルファン、ポリアミド、セルローストリアセテート（TAC）などが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。これらのプラスチックの中では、透明性が高く、耐熱性に優れたポリアリレートが好ましく、特に液晶表示素子の用途に使用するに好ましい。

【0008】本発明における珪素酸化物を主体とする金属酸化物または珪素窒化物を主体とする金属窒化物の透明バリヤー性薄膜としては、厚さ10～100nm程度が好ましく、より好ましくは20～60nm程度であり、また酸素透過度は5cc/m²/day以下が好ましく、より好ましくは1cc/m²/day以下、水蒸気透過度は5g/m²/day以下が好ましく、より好ましくは1g/m²/day以下のバリヤー性薄膜である。珪素酸化物を主体とした金属酸

化物を主体とした金属窒化物とは、二酸化珪素あるいはこれを主成分として含み、一酸化珪素、酸化アルミニウムなどの金属酸化物の1種以上を含む化合物であり、また珪素窒化物を主体とした金属窒化物とは、窒化珪素あるいはこれを主成分として含み、窒化アルミニウムなどの金属窒化物の1種以上を含む化合物である。これら具体例としては、例えばSiO_x、SiAlNなどが挙げられる。前記珪素酸化物を主体とした金属酸化物または珪素窒化物を主体とした金属窒化物のうちでもSiO_x、特にxの値が1.3～1.8、好ましくは1.5～1.8のものが、酸素ガスおよび水蒸気バリヤー性を維持しつつ、優れた耐アルカリ性を発現することから好ましい。

【0009】本発明におけるインジウム酸化物を主体とする金属酸化物の透明導電性薄膜としては、厚さ10～400nm程度が好ましく、より好ましくは50～200nm程度、更に好ましくは60～150nm程度であり、光線透過率は80%以上が好ましく、より好ましくは85%以上であり、シート抵抗は100Ω/□以下が好ましく、より好ましくは50Ω/□以下で膜厚分布の均一な透明導電性薄膜である。透明導電性薄膜の厚さが10～400nm程度の範囲内の場合には、シート抵抗および光線透過率の双方を目的の範囲にしやすい。また、前記透明導電性薄膜の光線透過率が80%程度以上の場合には、透明導電性フィルムの透明性も良好にしうる。インジウム酸化物を主体とする金属酸化物には、酸化インジウムまたはこれを主成分、好ましくは80%（重量%、以下同様）以上、より好ましくは90～95%含み、酸化スズ、酸化カドミウムなどの他の金属酸化物の1種以上を好ましくは20%以下、より好ましくは5～10%含む化合物であり、この化合物の具体例としては、例えばITO、CdIn₂O₄などが挙げられる。前記インジウム酸化物を主体とした金属酸化物のうちでもITO、特に金属換算でスズが好ましくは10%以下、より好ましくは5～10%のものが、高い透明性を維持しつつシート抵抗を下げる点から好ましい。

【0010】つぎに、本発明の透明導電性フィルム製法の一例について説明する。本発明の透明導電性フィルムとは、たとえばマグネットロスパッタリング法など公知の方法によって製造される。成膜に使用するターゲットとしては、透明バリヤー性薄膜の場合は、前述のように珪素酸化物を主体として酸化アルミニウムなどの他の金属酸化物または珪素窒化物を主体として窒化アルミニウムのような金属窒化物の混合焼結体が用いられる。特に二酸化珪素と一酸化珪素の複合酸化物焼結体を用いるのが望ましい。透明導電性薄膜の場合は、酸化インジウムまたはこれを主成分として酸化スズなどの他の金属酸化物を含む複合酸化物焼結体が用いられる。とくにITO（酸化インジウムと酸化スズの混合物）の焼結体を用いるのが望ましい。ITOの酸化インジウムと酸化スズの

比率としては、前述のように、金属換算でスズが10%以下のものが望ましい。

【0011】スパッタリング時のガス組成としては、アルゴンなどの不活性ガスまたはこれを主成分として酸素、水素などを加えたものが用いられる。総ガス圧としては、透明バリヤー性薄膜の場合は $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$ Torrが好ましい。 1×10^{-3} Torrよりも小さくなると放電が不安定となり、また 3×10^{-3} Torrより大きくなるとガスバリヤー性が低下する。透明導電性薄膜の場合は $3 \times 10^{-3} \sim 9 \times 10^{-3}$ Torrが好ましい。 3×10^{-3} Torrよりも小さくなると耐アルカリ性が悪化し、また 9×10^{-3} Torrより大きくなるとシート抵抗が悪化し実用的でない。ガス比率としては、たとえばITO薄膜の場合、酸素分圧を総ガス圧の0.5~5%の間でコントロールするのが望ましい。0.5%未満でも、5%を越えて抵抗が増大する。使用する電源はDC(直流)、RF(高周波)のいずれでもよいが、透明バリヤー性薄膜の場合はターゲットの物性からRFが望ましく、透明導電性薄膜の場合は生産性の観点からDCが望ましい。スパッタリングは上記の各条件を勘案しつつ、ターゲットへの投入電力などをコントロールすることにより行う。透明バリヤー性薄膜の場合は、RF 0.5~5W/cm²程度の電力密度で成膜することが望ましく、さらには1.1W/cm²以上であることが一層望ましい。0.5W/cm²よりも小さくなるとバリヤー性が不十分であり、また電力密度は大きい程好ましいが、ターゲット冷却能力の問題から5W/cm²よりも大きくすることは困難である。薄膜の厚みは前記のとおり10~100nmが好ましく、より好ましくは20~60nmである。透明導電性薄膜の場合は、DC 0.1~2W/cm²程度で成膜することが望ましく、さらには1.2W/cm²以下で成膜するのが一層望ましい。0.1W/cm²よりも小さくなると生産性が極めて悪く、2W/cm²よりも大きくなると耐アルカリ性が不十分となる。薄膜の厚みは前記のとおり10~400nmが好ましく、より好ましくは50~200nm、更に好ましくは60~150nmである。

【0012】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、物性の評価は下記の方法により行った。

【酸素ガスバリヤー性】米国モダンコントロール社製OX-TRAN 100を用いて測定し、cc/m²/dayの単位で表示した。

【水蒸気バリヤー性】防湿包装材料の透湿度試験方法(カップ法)JIS-Z-0208に基づいて測定した。

【シート抵抗】四探針抵抗率測定法に準じて測定した。

【光線透過率】空気をリファレンスとして波長550nmでのフィルム基板を含めた透過率を100分率で表し

た。

【耐アルカリ性】5%水酸化ナトリウム水溶液にサンプルを10分間浸漬し、外観の変化、特に剥離の有無を観察すると同時に、処理前後のシート抵抗の変化を調べた。すなわち、処理前のシート抵抗をR₀、処理後のそれをRとし、R/R₀の値を比較した。

【0013】実施例1

基板として125μmポリアリレート透明フィルム、透明バリヤー性薄膜用ターゲットとしてSiO_{1.5}、透明導電性薄膜ターゲットとして酸化スズ比10%のITO、スパッタガスとして透明バリヤー性薄膜はアルゴンのみで総ガス圧1.0mTorr、ガス流量10sccm、透明導電性薄膜ではアルゴンに酸素を1%加えたもので総ガス圧7mTorr、ガス流量20sccm、パワー条件として透明バリヤー性薄膜はRF 400W(2.35W/cm²)、透明導電性薄膜ではDC 0.6A 250V(0.88W/cm²)となるようにして、マグネットロンスパッタリング装置(島津製作所(株)製HSM-720型)にて成膜を行った。透明バリヤー性薄膜は1.5分処理し、厚さ30nm、透明導電性薄膜は3分処理し、厚さ100nmの厚みの透明導電性フィルムを得た。物性の測定結果を表1に示す。表1から明らかな如く、シート抵抗74Ω/□、光線透過率79%、酸素ガスバリヤー性0.5cc/m²/day、水蒸気バリヤー性0.5g/m²/dayであり、かつ耐アルカリ性の十分な透明導電性フィルムが得られた。

【0014】比較例1

基板フィルムその他の条件は実施例1と同様とし、透明導電性薄膜の成膜パワーをDC 1.6A 250V(2.35W/cm²)となるようにして、成膜を行った。透明バリヤー性薄膜は1.5分処理し、厚さ30nm、透明導電性薄膜は1分処理し、厚さ100nmとなる透明導電性フィルムを得た。表1から明らかな如く、透明導電性薄膜の成膜パワーが2W/cm²を越えると、シート抵抗45Ω/□、光線透過率79%、酸素ガスバリヤー性0.5g/m²/dayとなる透明導電性フィルムが得られるが、耐アルカリ性が不十分で薄膜が剥離してしまい、液晶セル組立が不可能であった。

【0015】比較例2

基板フィルムその他の条件は実施例1と同様とし、透明導電性薄膜の成膜時のプロセス圧力を 1×10^{-3} Torrとして成膜した。透明バリヤー性薄膜は1.5分処理し、厚さ30nm、透明導電性薄膜は3分処理し、厚さ100nmとなる透明導電性フィルムを得た。表1から明らかな如く、透明導電性薄膜の成膜プロセス圧力を 3×10^{-3} Torr未満とすると、シート抵抗45Ω/□、光線透過率79%、酸素ガスバリヤー性0.5cc/m²/day、水蒸気バリヤー性0.5g/m²/dayとなる透明導電性フィルムが得られるが、透明導電性薄膜の成膜プロセス圧力が低いために、比較例1と同様に、アルカリによる剥離が

発生し、液晶セル組立は不可能であった。

【0016】

*【表1】

*

	酸素バリ ヤー性 cc/m ² /day	水蒸気バ リヤー性 g/m ² /day	シート抵 抗 □/□	光線透過率 %at550nm	耐アルカリ性 外観 抵抗変化
実施例1	0. 5	0. 5	7 4	7 9	○ 1. 0
比較例1	0. 5	0. 5	4 5	7 9	× (剥離) ∞
比較例2	0. 5	0. 5	3 5	7 9	× (剥離) ∞

*耐アルカリテストは、5重量%NaOH水溶液に10分間浸漬後、外観およびシート抵抗の変化(R/R₀)を観察した。

【0017】

【発明の効果】本発明の透明導電性フィルムは、シート抵抗および光線透過率が透明導電性ガラスと同程度以上の性能を有し、かつ優れたガスバリヤー性及び水蒸気バ

※リヤー性を有する。更には、薄膜の成膜条件をコントロールすることにより、液晶セル基板として使用した場合などに、十分な耐アルカリ性を有する。また、透明フィルム基板を使用しているため、耐衝撃性、軽量、可挠性、大面積化のしやすさ、加工性の良さなどの特徴を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 松本 賢次

兵庫県神戸市西区学園西町7丁目1番地
737号棟205